



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60033224 A**(43) Date of publication of application: **20.02.85**

(51) Int. Cl. **C03B 37/018**
C03C 17/02
// G02B 6/00

(21) Application number: **58140222**(22) Date of filing: **30.07.83**(71) Applicant: **DAINICHI NIPPON CABLES LTD**(72) Inventor: **OMAE TOSHIKAZU**
KIKUKAWA YOSHINORI

(54) **PREPARATION OF BASE MATERIAL FOR**
OPTICAL FIBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a base material having low absorption loss due to OH ion by inserting a quartz glass rod into a quartz glass tube after removing the surface layer of the quartz glass rod with HF soln. and modifying the parts of the rod and the tube to be bonded by fusion by heating under specified condition to unite the rod and the tube to form one body.

CONSTITUTION: A quartz glass rod prepd. by the vapor epitaxial deposition process is treated with 20W50wt% HF

to remove its surface layer by 30W150 μ . The treated rod is inserted into a quartz glass tube, and a gaseous mixture consisting of 100pts.vol. O₂, 0.5W100pts.vol. surface treating agent (compd. contg. element for forming oxides of glass), and 20.1wt% H₂, is fed to the space between the tube and the rod. The external peripheral surface of the tube is heated uniformly at 1,200W1,400°C to modify the parts to be bonded by fusion of the tube and the rod. Further, the tube is heated at 1,900W2,300°C to bond the rod to the tube tightly by fusion to form one body. Thus, a base material for optical fiber is obtd.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

6/n

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-33224

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月20日

C 03 B 37/018

6602-4G

C 03 C 17/02

8017-4G

// G 02 B 6/00

7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバー用母材の製造方法

⑯ 特 願 昭58-140222

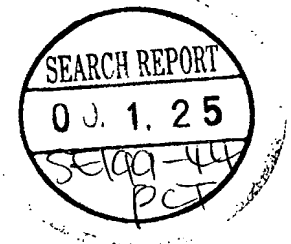
⑰ 出 願 昭58(1983)7月30日

⑱ 発 明 者 御 前 俊 和 伊丹市池尻4丁目3番地 大日本電線株式会社伊丹工場内

⑲ 発 明 者 菊 川 良 宣 伊丹市池尻4丁目3番地 大日本電線株式会社伊丹工場内

⑳ 出 願 人 大日本電線株式会社 尼崎市東向島西之町8番地

㉑ 代 理 人 弁理士 藤 本 勉



明 細 書

1 発明の名称

光ファイバー用母材の製造方法

2 特許請求の範囲

- 1 気相軸付け方式で作製した石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理してその表層を除去し、得られた処理ロッドを石英系ガラスチューブ内に装てんし、処理ロッドと石英系ガラスチューブとの間に形成された空隙に界面処理剤と酸素ガスを供給しつつ加熱して処理ロッドの表面と石英系ガラスチューブの内壁とを変性処理したのち、変性された処理ロッドと石英系ガラスチューブとを加熱下に融着一体化することからなる光ファイバー用母材の製造方法。
- 2 石英系ガラスロッドが、気相軸付け方式で作製したのち0.25～0.5倍径に延伸したものである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 フッ酸溶液で除去する石英系ガラスロッドの表層厚さが、30～150μmである特許請求

の範囲第1項記載の方法。

- 4 界面処理剤が、ガラス形成酸化物生成元素含有化合物、ガラス修飾酸化物生成元素含有化合物、硫黄含有化合物及びハロゲン含有物よりなる群から選ばれた1種又は2種以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 5 ガラス形成酸化物生成元素含有化合物におけるガラス形成酸化物生成元素が、リン、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、アンチモン、インジウム、タリウム、スズ、鉛又はセレンである特許請求の範囲第4項記載の方法。
- 6 ガラス修飾酸化物生成元素含有化合物におけるガラス修飾酸化物生成元素が、アルミニウム、ベリリウム、亜鉛、チタン、ニオブ又はテルルである特許請求の範囲第4項記載の方法。
- 7 界面処理剤の水素含有率が0.1重量%以下である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 8 変性処理温度が、前記チューブの外表面において1000℃以上である特許請求の範囲第

1 項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

I 発明の概要

本発明は、ロッド・イン・チューブ法に属する光ファイバー用母材の製造方法に関するものである。さらに詳しく言えば、これはフッ酸溶液でロッドの表層を除去すること及びロッドとチューブの被融着界面を変性処理することを特徴とする、OHイオンによる吸収損失が少ない光ファイバーを形成できる母材を製造する方法に関するものである。

II 発明の背景

波長が $1.3\mu\text{m}$ 付近の光は、石英系ガラスに吸収されにくく、透過性にすぐれる。したがって、通信用の石英系光ファイバーにおける伝送波として有利である。しかし、他方で波長が $1.3\mu\text{m}$ 付近の光は、OHイオンに吸収ないし影響されやすい。そのため、OHイオンの含有率が少ない石英系光ファイバーを製造できる方法が必要となる。光ファイバーは、その前駆体である母材を加熱下に線引することに

より形成される。その線引き間にファイバーのコア部にOHイオンが混入することは、適宜の手段により容易に防止できると鑑みれば、前記したOHイオン含有率の少ない石英系光ファイバーの製造方法の問題は、OHイオン含有率の少ない石英系の光ファイバー用母材を製造する方法の問題に帰結する。

光ファイバーの構造は、コア部とこのコア部を被覆するサポート部から一般になつている。コア部は、光の通路となる部分であり、OHイオン含有率の少ないことが強く要請される。他方、サポート部は、コア部の保護を主な役割とする部分であり、OHイオン含有率の少ないことの要請はコア部ほど強くない。

ロッド・イン・チューブ法すなわち、チューブ内にロッドを装てんし、加熱して両者を融着一体化することにより光ファイバー用母材を製造する方法は、製造効率、歩留り、得られる母材の寸法精度、コア部の低偏心性などにすぐれるので、母材の製造方法として本質的に有利である(特許庁編

「特許からみた通信用光ファイバー技術」(昭57)発明協会P86)。しかしながら、ロッドとチューブとを融着一体化する際、その界面に光の散乱損失(放射損失)の原因となる異物や気泡が混在しやすい欠点を有している。

一方、気相軸付け(VAD: Vapor Phase Axial Deposition)方式すなわち、出発石英棒基体の軸方向にガラス形成酸化物スートを順次堆積させ、これを酸水素パーナなどによつて加熱し、焼結させて透明ガラス棒を作製する方式(例えば特公昭54-第35217号公報など)は、得られる透明ガラス棒の総合的評価における光特性が良好であるので、ロッド・イン・チューブ法におけるロッド(コア材)の作製方式として有利である。しかしながら、得られる透明ガラス棒のOHイオン含有率の点では十分に満足できるものでない。

III 発明の要旨

本発明者らは、気相軸付け方式で作製した石英系ガラスロッドを用い、これにロッド・イン・チューブ法を適用して上記した各欠点が克服された

光ファイバー用母材の製造方法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理してその表層を除去し、さらに得られたロッドをチューブ内に装てんしたのち融着一体化するに先立つてチューブとロッドとの被融着界面を変性処理することにより、前記の目的を達成しうることを見出し、この知見に基いて本発明をなすに至つた。

従来、チューブ内に装てんする石英系ガラスロッドをその装てん前にフッ酸溶液で処理することは知られていた。しかし、この処理は、ロッド上の汚れを取るためにロッドの表面を洗浄することを目的とするものであり、ロッドの表層を取り除くためのものでなかつた。むしろ、内部への浸入力が強いフッ化水素ガスでロッドを処理したときには、波長 $1.3\mu\text{m}$ 付近の光に対する透過度の低下する場合が多々あり、したがってフッ酸溶液による処理の場合にも、内部にまで及ぶ処理は好ましくないと考えられていた。よつて、本発明におけるように、気相軸付け方式で作製した石英系ガ

ラスロッドをフッ酸溶液で処理し、ロッドの表面から内部に及ぶ表層を除去することにより、波長が $1.3\mu\text{m}$ 及びこの付近の光に対する透明性が著しく向上したことは、予想外のことであった。

すなわち、本発明の光ファイバー用母材の製造方法は、気相軸付け方式で作製した石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理してその表層を除去する工程（ロッド処理工程）、得られた処理ロッドを石英系ガラスチューブ内に装てんし、処理ロッドと石英系ガラスチューブとの間に形成された空隙に界面処理剤と酸素ガスを供給しつつ加熱して処理ロッドの表面と石英系ガラスチューブの内壁とを変性処理する工程（変性処理工程）、変性された処理ロッドと石英系ガラスチューブとを加熱下に融着一体化する工程からなっている（融着一体化工程）。

IV 発明の開示

（ロッド処理工程）

本発明における第1工程は、フッ酸溶液によるロッドの処理工程である。この工程では、気相軸

付け方式で作製した石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理して、当該ロッドの表層を除去する。これにより、OH⁻イオンによる吸収損失あるいはOH⁻イオンに起因する影響の少ないコア部を形成するための石英系ガラスロッドを得ることができる。用いるフッ酸溶液は水溶液で十分であり、その濃度は、限定するものではないが溶液の取扱性、処理操作性、処理効率性などの点で10～50重量%、なかんづく20～30重量%が適当である。処理操作は、フッ酸溶液中に当該ロッドを浸漬する方式が作業性、除去量の制御性などの点で有利である。この処理により除去する当該ロッドの表層厚さは、30～150 μm 、なかんづく50～100 μm で十分である。この処理の対象となる石英系ガラスロッドは、気相軸付け方式で作製されたものであり、これは、純石英ガラスよりなつていてもよいし、屈折率を変化させるために1種又は2種以上のドーパントを含有するものであつてもよい。そのドーパントとしては、例えば P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 B_2O_3 、Fなどを

あげることができる。また、前記ロッドは、最終目的物の光ファイバにおけるコアとなる部分のみからなるものであつてもよいし、光ファイバにおけるクラッド層となる部分をその外周に有するものであつてもよい。さらに、前記ロッドはステップ型光ファイバを与えるものであつてもよいし、グレーデッド型光ファイバを与えるものであつてもよい。加えて、前記ロッドはその径が大きい場合フッ酸溶液で処理するに先立つて、気相軸付け方式で作製したものを加熱下に0.25～0.5倍径に延伸したものであつてもよい。延伸してその径を8～10 μm と細くしたものは、後続の工程におけるフッ酸溶液処理作業、チューブへの装てん作業、変性処理作業、融着一体化作業などを円滑に進めることができ、ひいては良好な光ファイバー用母材を容易かつ能率的に得ることができる利点を有している。フッ酸溶液で処理して得られた処理ロッドは、純水洗浄、超音波洗浄など公知の方式で洗浄され、次の変性処理工程におかれる。

（変性処理工程）

この第2工程では、前記の工程で得られた処理ロッドを石英系ガラスチューブ内に装てんし、処理ロッドと石英系ガラスチューブとの間に形成された空隙に界面処理剤と酸素ガスを供給し、その供給下に加熱して処理ロッドの表面と石英系ガラスチューブの内壁とを変性処理する。この変性処理により、その界面に散乱損失（放射損失）の原因となる気泡などの欠陥をほとんどないし全く混在させずに、当該ロッドとチューブとを融着一体化させることができる。この工程において処理ロッドを装てんするために用いる石英系ガラスチューブは、当該ロッドにおける場合のように純石英ガラスであつてもよいし、ドーパントを含有するものであつてもよい（ドーパント及びドーパ法：特公昭51-23185号公報、特開昭50-120352号公報、特開昭52-35654号公報など）。また、前記のチューブは、最終目的物である光ファイバにおけるクラッド層となるものであつてもよいし、サポート層となるものであつてもよい。さらには、内側にクラッド層となる

部分、外側にサポート層となる部分を有するものであつてもよい。したがつて、前記したロッドとチューブとを適当に組合せて部分的に屈折率勾配を有するモディファイドステップ型の光ファイバを与える母材を製造することも可能である。なお、前記のチューブは、フッ酸溶液、純水、超音波などの適宜な洗浄手段で処理し、表面を清浄にして用いることが好ましい。

変性処理は、その温度が低過ぎると十分に変性されないし、高過ぎると当該チューブやロッドが軟化変形したり、含有するドーパントが揮散したり、含有ドーパントの分布状態が変化したりするので好ましくない。適当な変性処理温度は、当該チューブの外周面に基づいて1000～1900℃、なかんづく1200～1400℃である。その加熱方式については、特に限定はなく、例えば当該ロッドとチューブを軸回転させながら、酸水素バーナなどを用いその加熱源を当該チューブの軸方向にゆつくりと往復ないし反復移動させる加熱源移動方式などをあげることができる。この場合、加熱源の

移動速度は、10～500mm/分、なかんづく50～300mm/分が適当であり、この移動速度に対応させての当該ロッドとチューブの回転速度は、10～100r.p.m.が適当である。この条件内であれば、ほとんどの場合に当該ロッドとチューブの内周方向にわたり均一温度に加熱することができる。

この変性処理工程において酸素ガスとともに供給する界面処理剤は、酸素ガスの共存下、前記の変性処理温度において後続の融着一体化工程における加熱温度よりも高い沸点又は昇華点を有する物質を生成しないものである。その理由は、当該ロッドとチューブを融着一体化するときに、ロッドの表面及びチューブの内壁に付着堆積した生成物が融着界面に残存することを防止し、その残存生成物が融着界面における不整や屈折率異常点などの原因となつて、散乱損失(放射損失)が増大することを避けるためである。前記の条件が充足されると、変性処理時に生成した物質は、かゝりその一部が変性処理の終了時にロッドの表面上又はチューブの内壁上に残存していたとしても、後

続の融着一体化工程における加熱温度において揮散することとなり、最終的にはロッドやチューブから除去されることとなる。その結果、当該生成物が融着界面に不均一な層を形成したり、異物となつて残存することが防止される。当該生成物の沸点又は昇華点が、融着一体化工程における加熱温度よりも約200℃低い場合にはほとんど完全に除去される。

界面処理剤の第2条件は、変性処理温度において少なくとも下記の割合で酸素ガスとの混合ガスを構成しうる蒸気圧を有するものであることである。その割合は、酸素ガス100容量部に対し、界面処理剤0.1～200容量部、望ましくは0.5～100容量部、なかんづく1～50容量部である。界面処理剤が、例えば300℃で10mmHg以上の蒸気圧を有するなど、比較的低温度で十分な蒸気圧を有する場合には混合ガスの移送管の保温が容易となり、ひいては処理作業を円滑に進めることができるなどの利点がある。上記の第2条件が充足されることにより、処理ロッドと石英系ガラスチューブと

の間に形成された空隙の全体に酸素ガスとの混合ガスとして供給することが可能になる。

界面処理剤の第3条件は、水素含有率が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下であることである。界面処理剤の水素含有率が1重量%より高いと変性処理の際、OH基が当該ロッドやチューブにとり込まれ、最終目的物の光ファイバにおける吸収損失の原因となるので好ましくない。同様に、光ファイバで伝送せんとする光の波長及びその近傍に吸収特性を有する元素を含む界面処理剤も好ましくない。

上記した第1～第3条件を満足するものが、本発明における界面処理剤として用いられる。この条件を満たさざり、その構成元素や化学構造などについて特に限定はない。上記の各条件を満たす界面処理剤として、例えばガラス形成酸化物生成元素含有化合物、ガラス修飾酸化物生成元素含有化合物、硫黄含有化合物、ハロゲン含有物などをあげることができる。殊に変性処理時にロッドやチューブにとり込まれたときに安定に存在しうるも

のを生成する元素を含む界面処理剤が好ましく用いられる。ガラス形成酸化物生成元素含有化合物とは、ガラスネットワークを単独で形成する(ガラス形成)酸化物を生成する元素を構成元素として含む化合物をいい、その元素としては、例えばリン、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、アンチモン、インジウム、タリウム、スズ、鉛、セレンなどをあげることができる。ガラス修飾酸化物生成元素含有化合物とは、単独ではガラスネットワークを形成しないが、ガラスネットワーク中にとり込まれて安定に存在しうる(修飾)酸化物又はガラス形成酸化物と修飾酸化物との中間的性質を有する酸化物を生成する元素を構成元素として含む化合物をいい、その元素としては、例えばアルミニウム、ベリリウム、亜鉛、チタン、ニオブ、テルルなどをあげることができる。界面処理剤の具体例としては、例えば下記のものなどをあげることができる。すなわち、 PCl_3 、 PBr_3 、 PI_3 、 PF_3 、 PCl_2 、 PBr_2 、 PI_2 、 PF_2 、 PCl 、 PBr 、 PI 、 $POCl_3$ 、 $(PNCl_2)_3$ 、 \sim のようなリンハロゲン化物、オキシ塩化

リン、塩化ホスホニトリルなどのリン含有化合物、 $GeCl_4$ 、 $GeBr_4$ 、 GeF_4 、 $GeCl_3$ 、 $GeBr_3$ 、 GeI_3 などのゲルマニウム含有化合物、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 、 BHF_3 、 $BHCl_3$ 、 $B(CH_3O)_3$ などのホウ素含有化合物、 AsF_3 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 AsF_5 などのヒ素含有化合物、 SbF_3 、 $SbCl_3$ 、 $SbBr_3$ 、 SbF_5 、 $SbCl_5$ などのアンチモン含有化合物、 InF_3 、 $InCl_3$ 、 $InBr_3$ 、 InI_3 などのインジウム含有化合物、 TlF_3 、 $TlCl_3$ 、 $TlBr_3$ 、 TlI_3 、 TlF_5 、 $TlCl_5$ 、 $TlBr_5$ 、 TlI_5 などのタリウム含有化合物、 SnF_4 、 $SnCl_4$ 、 $SnBr_4$ 、 SnI_4 、 SnF_6 、 $SnCl_6$ 、 SnI_6 などのスズ含有化合物、 PbF_4 、 $PbCl_4$ 、 $PbBr_4$ 、 PbI_4 、 PbF_6 、 $PbCl_6$ 、 $PbBr_6$ 、 PbI_6 などの鉛含有化合物、 Se_2Cl_2 、 Se_2Br_2 、 SeF_4 、 $SeCl_4$ 、 $SeBr_4$ 、 SeF_6 などのセレン含有化合物、 AlF_3 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 などのアルミニウム含有化合物、 BeF_2 、 $BeCl_2$ 、 $BeBr_2$ 、 BeI_2 などのベリリウム含有化合物、 ZnF_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 などの亜鉛含有化合物、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのチタン含有化合物、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $NbBr_5$ 、 NbI_5 、 $NbOCl_3$ 、

$NbOBr_3$ などのニオブ含有化合物、 $TeCl_4$ 、 $TeBr_4$ 、 TeF_4 、 $TeCl_3$ 、 $TeBr_3$ 、 TeI_3 、 Te_2F_{10} 、 TeF_6 などのテルル含有化合物、 S_2F_2 、 S_2Cl_2 、 S_2Br_2 、 SF_2 、 SCl_2 、 SF_4 、 SF_6 、 SO_2 、 SOF_2 、 $SOCl_2$ 、 $SOBr_2$ 、 SO_2F_2 、 SO_2Cl_2 、 $SO_2(OH)F$ 、 $S_2O_5Cl_2$ 、 $SO_2(OH)Cl$ 、 $SO(OH)F$ のような硫黄ハロゲン化物、硫黄酸化物、硫黄の酸ハロゲン化物などの硫黄含有化合物、 CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 $CClF_3$ 、 CF_4 、 CCl_4 、 CBr_4 などのハロゲン化炭素、 F_2O 、 Cl_2O 、 Cl_2O_2 などのハロゲン化酸素、 ClF 、 ClF_3 、 BrF 、 BrF_3 などのハロゲン相互の化合物、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 などのハロゲンの単体などである。これらの物質は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。 BCl_3 、 BF_3 、 BBr_3 、 PCl_3 、 PF_3 、 $POCl_3$ 、 CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 F_2 、 SF_6 などが、本発明において好ましく用いられる。

本発明において変性処理とは、処理ロッドと石英系ガラスチューブとの間隙に界面処理剤と酸素ガスとを供給し、その供給下に当該ロッドとチューブを加熱し、ロッドの表面及びチューブの内壁に、これらを融着一体化する際良好な融着界面が

形成されるように変化を与えることをいう。しかし、その変化の内容については十分に解明されていない。本発明者らは、その変化を下記のように考えている。すなわち、その一つは、ロッド及びチューブにおける被融着面の実質的変性である。この実質的変性とは、界面処理剤と酸素ガスとの共存下、変性処理温度が作用する中で新たに生成した物質が、ロッドとチューブの各被融着表面層にとり込まれ、これによつて各被融着面が変性することである。この変性の結果、各被融着部が軟質化するか、その熔融粘度を低下させ、あるいはとり込まれた共通の化学物質が作用するなどして各被融着部の物理的ないし化学的親和性が増大し、このことにより融着一体化に際して良好な界面が形成され、散乱損失(放射損失)の原因となる欠陥が生じないものと考えられる。好結果を与える他の変化内容は、洗浄的作用による異物の除去である。前記の新たに生成した物質が、まづロッド及びチューブの被処理面に沈着し、ついでなお継続する変性処理過程あるいは後続の融着一体化過

態で再び加熱されて揮散する際に、そこに付着する異物を引きはがす。このような生成物の沈着、揮散、異物の引きはがしが被処理面上で繰返され異物が供給ガスの流れにそつて順次出口へと近づき、最終的に被処理面上から取除かれる。このように、生成物が異物を取除くべく洗浄剂的に作用するものと考えられる。

変性処理は、処理ロッドの表面及び石英系ガラスチューブの内壁におけるごく表面層を変性するのみで十分に効果がある。処理所要時間は、界面処理剤と酸素ガスとの混合ガスの全圧、流量、界面処理剤濃度などによつて決定され、その全圧、界面処理剤濃度が高いほど、また流量が多いほど短い傾向にある。当該混合ガスの全圧が500～1000 mm Hg、流量が50～2000 ml/分、界面処理剤濃度が0.4～50容量%、かつ、上記した加熱源移動方式を適用する場合、通常1～20回程度上記した移動速度の範囲内で往復移動させることにより、変性処理を行うことができる。変性処理が終ると、次に融着一体化工程におかれる。

のロッドと石英系ガラスチューブとを界面欠陥のほとんどない状態に融着一体化することができるので、本発明方法で得た母材よりOHイオンによる吸収損失、気泡、異物等による散乱損失(放射損失)の著しく少ない光ファイバを得ることができる。したがつて、波長が1.3 μm 及びその付近の光を伝送するファイバを得るための方法として好適である。

VI 参考例、実施例、比較例

参考例 1

(VAD法によるグレーデッド型ロッドの作製)

同心五重管バーナを用い、中心部の第1層より SiCl_4 :150ml/分、 GeCl_4 :20ml/分、 POCl_3 :5ml/分、 Ar :500ml/分、第2層より SiCl_4 :50ml/分、 Ar :200ml/分、中間の第3層より H_2 :4 ℓ /分、第4層より Ar :1 ℓ /分として最外部の第5層より O_2 :6 ℓ /分の条件で原料ガスを供給し、大気加水分解反応方式により生成させたスートを種棒の先端に堆積成長させて、直径60 mm、長さ200 mmの多孔質母材を調製した。

(融着一体化工程)

第3工程の融着一体化処理は、公知の方式によつて行うことができる。例えば、変性処理された処理ロッドと石英系ガラスチューブを両者の中心軸が一致するように配置し、同期回転させながら酸水素バーナなどを用いて、当該チューブを1900～2300℃程度に加熱し、熱と炎圧でチューブを潰し、両者を融合密着せしめて一体化することにより行うことができる。このようにして、本発明方法の目的物である光ファイバー用母材が得られる。

得られた光ファイバー用母材からは、常法にしたがつて光ファイバを作製することができる。すなわち、例えば当該母材を電気炉などを用いて約2000℃程度に加熱し、10～100 m/分ほどの速度で線引きし、外径50～200 μm 程度の光ファイバとする。

V 発明の利点

本発明によれば、フッ酸溶液で処理することによりOHイオンによる吸収損失のきわめて少ない石英系ガラスロッドを得ることができ、しかもこ

ついで、電気炉を用いて前記の多孔質母材を、脱水剤として塩素ガスを2モル%含有するヘリウムガスを約10 ℓ /分の割合で供給しながら1600℃に加熱し、200 mm/時間の速度で焼結して透明ガラス体とし、ドーパントとしてGeを含有する直径20 mm、長さ100 mm、屈折率(n_D^{20} max) 1.465のグレーデッド型石英系ガラスロッドを得た。

参考例 2

(VAD法による擬似ステップ型ロッドの作製)

第1層より SiCl_4 :200ml/分、 GeCl_4 :20ml/分、 POCl_3 :5ml/分、 Ar :500ml/分、第2層より Ar :200ml/分、第3層より H_2 :4 ℓ /分、第4層より Ar :1 ℓ /分、第5層より O_2 :6 ℓ /分の条件で原料ガスを供給したほかは参考例1と同様にしてGe(ドーパント)を含有する直径18 mm、長さ100 mm、屈折率(n_D^{20} max) 1.465の擬似ステップ型石英系ガラスロッドを得た。

参考例 3

(内付CVD層付チューブの作製)

外径20 mm、厚さ1.5 mm、屈折率(n_D^{20}) 1.452

の石英ガラスチューブ内に、 O_2 (800 ml/分)、 CCl_2F_2 (200 ml/分) を供給し、酸水素パーナを 150 mm/分の割合で移動させながら該チューブを 1200 °C に加熱し、その内面を平滑処理したのち、チューブ内に $SiCl_4$: 240 ml/分、 SiF_4 : 30 ml/分、 $GeCl_4$: 30 ml/分、 $POCl_3$: 10 ml/分及び O_2 : 1000 ml/分の条件で各原料ガスを供給し、酸水素パーナを 150 mm/分の割合で移動させつつ 1800 °C に加熱し、化学的気相沈着方式による Ge、F、P をドーパントとして含有し、屈折率 (n_D^{20}) 1.450、厚さ 1.6 mm の内付 CVD 層を有する石英系ガラスチューブを得た。

実施例 1

参考例 1 と同様にして得たグレーデッド型ロッドを酸水素パーナで約 2000 °C に加熱し、これを延伸して直径が 10 mm (0.5 倍径) のロッドとしたのち、これを 25 重量% フッ酸水溶液 (室温) 中に 2 時間浸漬し、その表層約 50 μm を除去した。

次にこの処理ロッドを参考例 3 と同様にして得たチューブ内に同心的に装てんし、ロッドとチューブを 80 r. p. m. で同期的に軸回転させながら、

酸素ガスとオキシ塩化リンガスとの混合ガス (O_2 / $POCl_3$ = 850/2.5 (容積比、以下同じ)、全圧: 室温で 760 mmHg) を 852.5 ml/分の流量でロッドとチューブとの間に形成された空隙に連続供給するとともに、酸水素パーナを 150 mm/分の速度でチューブに平行に 5 回反復移動させて外部よりチューブとロッドを加熱し、変性処理を行った。なお、変性処理温度は、チューブ外表面において 1600 °C (赤外線温度計) であった。

ついで、変性処理後直ちにロッドとの同期回転を続けるチューブを酸水素パーナを用いて約 2200 °C に加熱して漬し、ロッドとチューブとを融着一体化させて外径 13 mm (コア部 10 mm) の一次母材を得、これを石英パイプで被覆して外径 25 mm の光ファイバー用母材を得た。

この母材を電気炉により 2100 °C に加熱しながら 40 m/分の速度で線引し、コア径 50 μm 、クラッド層 10 μm 、外径 125 μm の光ファイバとした。

得られた光ファイバの損失特性は、表のとおりであった。なお、散乱損失値は、 α_s 表示法による

損失特性曲線における波長 0.7 ~ 1.1 μm 間の直線領域を波長無限大にまで外挿して得たものであり、波長に依存しない損失値 (放射損失、散乱損失) として評価される。また、波長 0.95 μm の光の損失値 (dB/km) は、ほとんどそのまゝの数値がコア部における OH 基含量 (ppm) として評価することができる。

この結果より、OH イオンによる吸収損失、気泡、異物等による散乱損失 (放射損失) が著しく少ないことがわかる。

比較例 1

フッ酸溶液で処理しないほかは実施例 1 と同様にしてコア径 50 μm 、クラッド層 10 μm 、外径 125 μm の光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。この結果より、OH イオンによる吸収損失の多いことがわかる。

比較例 2

フッ酸溶液でロッドを表面洗浄 (浸漬時間 10 秒、除去層の厚さ 3 μm 以下) したほかは、実施例 1 と同様にしてコア径 50 μm 、クラッド層 10 μm 、外径

125 μm の光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

比較例 3、4

変性処理を施さずあるいは変性処理温度を 800 °C としたほかは実施例 1 と同様にしてコア径 50 μm 、クラッド層 10 μm 、外径 125 μm の光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。この結果より散乱損失) の多いことがわかる。

比較例 5

界面処理剤として $POCl_3$ に代えて $SiCl_4$ (O_2 / $SiCl_4$: 800/20) を用い、変性処理温度を 1900 °C としたほかは実施例 1 と同様にしてコア径 50 μm 、クラッド層 10 μm 、外径 125 μm の光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

実施例 2

フッ酸溶液による除去層を 150 μm としたほかは実施例 1 と同様にしてコア径 50 μm 、クラッド層 10 μm 、外径 125 μm の光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

実施例 3

ロッドを延伸処理せず、外径28mm、肉厚1.5mm、内付CVD層1.5mmのチューブを用いた場合は実施例1と同様の条件でコア径100 μ m、クラッド層8 μ m、外径150 μ mの光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

実施例4

内壁にCVD層を有しないチューブを用いた場合は実施例1と同様にして、コア径50 μ m、外径125 μ mの光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

実施例5

参考例2の擬似ステップ型ロッドを0.56倍径(直径10mm)に延伸したものの及び内付CVD層の屈折率(n_{20})が1.452のチューブを用い、 $O_2/POCl_3$ を800/5とした場合は実施例1と同様の条件でコア径50 μ m、クラッド層10 μ m外径125 μ mの光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

実施例6、7

実施例5と同様のチューブを用い、変性処理条

件を種々変えた場合は実施例1と同様の条件でコア径50 μ m、クラッド層10 μ m、外径125 μ mの光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

(以下余白)

		フッ酸処理による除去層 (μm)	変性処理			光ファイバの損失特性			
			界面処理剤 (X)	O ₂ /X (vol)	温度 (℃)	0.85 μm (dB/km)	0.95 μm (dB/km)	130 μm (dB/km)	散乱損失値
実施例	1	50	POCl ₃	800/25	1600	2.4	1.7	0.7	0.4
	2	150	POCl ₃	800/25	1600	2.8	2.0	0.8	0.8
	3	50	POCl ₃	800/25	1600	2.9	2.0	0.8	0.8
	4	50	POCl ₃	800/25	1600	2.4	1.9	0.7	0.4
	5	50	POCl ₃	800/5	1600	2.5	2.2	0.8	0.5
	6	50	BF ₃	800/10	1200	2.4	1.9	2.0	0.4
	7	50	BCl ₃	800/5	1200	2.4	1.7	2.0	0.4
比較例	1	—	POCl ₃	800/25	1600	2.5	4.7	10以上	0.4
	2	3以下	POCl ₃	800/25	1600	2.4	4.8	10以上	0.5
	3	50	—	—	—	4.7	4.0	10以上	3.0
	4	50	POCl ₃	800/25	800	4.5	3.8	10以上	2.3
	5	50	SiCl ₄	800/20	1900	4.0	3.4	3.5	2.5